

PCT/JP 99/00664

16.02.99

09/890230

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 06 APR 1999

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

JP 99/664

出 願 年 月 日

Date of Application: 1998年 2月18日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第036267号

出 願 人

Applicant(s):

新日本製鐵株式会社
日本ペイント株式会社

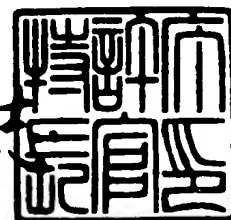
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 3月19日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

山 佐 平



出証番号 出証特平11-3015144

【書類名】 特許願
【整理番号】 158693
【提出日】 平成10年 2月18日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C23C
【発明の名称】 防錆コーティング剤および防錆処理方法
【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社君津製鐵
所内

【氏名】 金井 洋

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社君津製鐵
所内

【氏名】 森下 敦司

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社君津製鐵
所内

【氏名】 宮内 優二郎

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株
式会社内

【氏名】 島倉 俊明

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株
式会社内

【氏名】 壁屋 元生

【特許出願人】

【識別番号】 000006655

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目6番3号

【氏名又は名称】 新日本製鐵株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000230054

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

【氏名又は名称】 日本ペイント株式会社

【代理人】

【識別番号】 100062144

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 葆

【選任した代理人】

【識別番号】 100078215

【弁理士】

【氏名又は名称】 皆崎 英士

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013262

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 防錆コーティング剤および防錆処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水性樹脂および水を主成分とする組成物 1 リットル中に、0.2～50 g のチオカルボニル基含有化合物および 0.1～20 g のバナジウム酸化合物を含有することを特徴とする防錆コーティング剤。

【請求項 2】 水性樹脂および水を主成分とする組成物 1 リットル中に、0.2～50 g のチオカルボニル基含有化合物、0.1～5 g のリン酸イオンおよび 0.1～20 g のバナジウム酸化合物を含有することを特徴とする防錆コーティング剤。

【請求項 3】 水性樹脂および水を主成分とする組成物 1 リットル中に、0.2～50 g のチオカルボニル基含有化合物、50～500 g の水分散性シリカおよび 0.1～20 g のバナジウム酸化合物を含有することを特徴とする防錆コーティング剤。

【請求項 4】 水性樹脂および水を主成分とする組成物 1 リットル中に、0.2～50 g のチオカルボニル基含有化合物、0.1～5 g のリン酸イオン、50～500 g の水分散性シリカおよび 0.1～20 g のバナジウム酸化合物を含有することを特徴とする防錆コーティング剤。

【請求項 5】 亜鉛系被覆鋼または無被覆鋼に請求項 1～4 のいずれかに記載の防錆コーティング剤をコーティングすることを特徴とする防錆処理方法。

【請求項 6】 請求項 1～4 のいずれかに記載の防錆コーティング剤でコーティングされていることを特徴とする防錆処理金属材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は金属材料、特に亜鉛メッキ鋼板用の表面処理組成物および表面処理方法に関するものであり、金属材料に十分な耐食性を付与する防錆剤を提供する。

【0002】

【従来の技術】

亜鉛メッキ鋼板および合金化亜鉛メッキ鋼板は、海水等の塩分を含む雰囲気または高温多湿の雰囲気では、表面に白錆が発生し外観を著しく損ねたり、素地鉄面に対する防錆力が低下したりする。

【0003】

白錆発生防止には、従来よりクロメート系の防錆処理剤が多用されており、例えば特開平3-131370号公報には、オレフィン- α , β -エチレン性不飽和カルボン酸共重合体樹脂ディスパーションに水分散性クロム化合物と水分散性シリカを含有させた樹脂系処理剤が開示されている。

【0004】

しかしながら、上記のようなクロム含有樹脂系処理剤といえども、その耐食性は、必ずしも十分ではなく、塩水や高温多湿の雰囲気に長時間晒されると白錆が発生する。近年ではノンクロム防錆処理剤の要望が高まっている。

【0005】

発明者らは、硫化物イオンが亜鉛と反応して安定なZnS皮膜を形成することを見つけ、すでに特開平8-239776号公報、特開平8-67834号公報に硫化物や硫黄を用いたノンクロム防錆処理剤を開示している。

【0006】

しかしながら、硫化物の中には、特有な臭気を放つものがあり、取り扱いはずしも容易ではなかった。

【0007】

また、イオウ原子を含み臭気性も毒性もないトリアジンチオール化合物を用いた防錆処理剤も提案されている。例えば、特開昭53-31737号公報の「水溶性防食塗料」には、ジチオール-S-トリアジン誘導体を添加した水溶性防食塗料が開示されている。

【0008】

また、特開昭61-223062号公報の「金属との反応性エマルション」には、チオカルボニル基含有化合物と、水に難溶又は不溶性有機化合物を混合して

得られる金属との反応性エマルションが開示されている。

【0009】

しかしながら、上記特開昭53-31737号公報に開示された水溶性防食塗料は、軟鋼、銅、真ちゅう、銅線などの防食を目的とするものであり、特に基材が銅や真ちゅうの場合により密着し易いように調製されている。従って、亜鉛等の金属表面に対する防錆剤としては不十分であった。

【0010】

また、上記特開昭61-223062号公報に開示された反応性エマルションも、銅、ニッケル、錫、コバルト、アルミニウム等およびその合金と反応するエマルションであるため、亜鉛等の金属表面に対する防錆剤としては不十分であった。

【0011】

本発明らは亜鉛系メッキ鋼板の防錆にも有効なトリアジンチオール含有防錆コーティング剤を研究し、特願平9-2557号に記載したトリアジンチオール含有防錆コーティング剤を開示した。しかし、トリアジンチオールは高価な化合物であり、より安価な防錆処理剤が望まれていた。

【0012】

クロムを含有せず、トリアジンチオールも使用しない亜鉛または亜鉛合金の表面処理方法として、特開昭54-71734号公報と特開平3-226584号公報が挙げられる。特開昭54-71734号公報はミオ-イノシトールの2～6個の結合りん酸エステル又はその塩類を0.5～100g/lと、チタン弗化物及びジルコニウム弗化物の群より選ばれる1種又は2種以上を金属換算で0.5～30g/lと、チオ尿素又はその誘導体1～50g/lとを含有する水溶液で亜鉛又は亜鉛合金を表面処理する事を特徴とする亜鉛又は亜鉛合金の表面処理法である。この技術は亜鉛表面に保護層としての不動態皮膜を形成するためにチタン弗化物またはジルコニウム弗化物を必要としている。また特開平3-226584号公報は、 Ni^{2+} と Co^{2+} の1種又は2種を0.02g/l以上と、アンモニアと1級アミン基を有する化合物の1種または2種を有するpH5～10の水溶液である表面処理剤を開示している。これは塗装密着性および塗装後の耐食性をコ

バルトまたはニッケルの析出によって付与するために、 Ni^{2+} および／または Co^{2+} を必要としている。上記のように金属イオンを含有する処理剤は廃水処理時の負荷が大きくなる等の不都合があった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記従来の課題に鑑みたものであり、その目的は、クロム含有防錆剤以上の耐食性を有する安価でノンクロムの亜鉛または亜鉛合金メッキ鋼板に有効な防錆コーティング剤、防錆処理方法を提供することである。また、ノンクロムの防錆処理された耐食性に優れた防錆処理金属材を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】

前述した目的を達成するために、本発明に係る防錆コーティング剤は、水性樹脂および水を主成分とする組成物1リットル中に、0.2～50gのチオカルボニル基含有化合物および0.1～20gのバナジウム酸化合物を含有する。

またもう一つの態様では本発明に係る防錆コーティング剤は、上記組成物に更に0.1～5gのリン酸イオンおよび／または50～500gの水分散性シリカを含有する。

【0015】

更に、本発明に係る防錆処理方法は、亜鉛被覆鋼または無被覆鋼に上記防錆コーティング剤のいずれかをコーティングする処理方法である。

【0016】

また、本発明に係る防錆処理金属材は、上記防錆コーティング剤のいずれかでコーティングされている金属材である。

【0017】

一般に防錆処理コーティング剤として有効であるためには、(1)腐食液の浸透を防止すること、(2)防錆膜の金属素地への密着性を有すること、(3)防錆イオン等による金属表面の不働態化を図ること、(4)防錆膜の耐水性、耐酸性、耐アルカリ性を有すること等を満たす必要がある。これらのいずれかが不十分な場合には、防錆性を発揮することができない。従来の防錆剤のクロム化合物は、主に

(3)の不動態化に優れていた。ここで、不動態化とは、金属または合金が、化学的あるいは電気化学的に活性状態となる環境中にあるにも拘らず、不活性を保持する状態になることをいう。

【0018】

硫化物は、クロム酸と同様、金属表面に吸着し易く、また酸化能力にも優れているために、金属表面を不動態化させることができる。従って、硫化物の1つであるチオカルボニル基含有化合物は、亜鉛メッキの白錆防止効果を有する。

【0019】

このような防錆剤中にバナジウム化合物が添加されると、次のようなバナジウム酸イオンの防錆作用が加わって一層防錆効果が促進される。

バナジウム化合物は、イオンとなって防錆剤中に溶解している場合と、化合物や添加量によってはイオンとしての溶解量が飽和して個体として防錆剤中に分散して防錆顔料となっている場合とがある。いずれにしても、バナジウム酸イオンは、塗布時に亜鉛表面にクロメートと同様に不動態皮膜を形成する。これがバナジウム化合物による防錆作用発現の理由である。また、防錆皮膜中に腐食因子である水が浸透し、亜鉛表面に腐食部位が形成されると、皮膜中に存在するバナジウム酸イオンや浸透してきた水によってバナジウム酸化合物から溶出したバナジウム酸イオンが腐食部位に作用して腐食反応を抑制すると考えられる。

【0020】

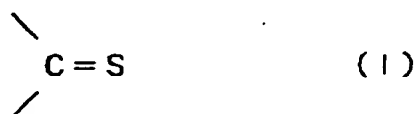
バナジウム酸イオンがチオカルボニル基含有化合物またはリン酸イオンと共存するとこれらとの相乗作用が発現する。この相乗作用の理由は必ずしも明確ではないが、リン作用イオンやチオカルボニル基含有化合物が吸着できないような部位にはバナジウム酸イオンが不動態皮膜を形成するか、あるいは逆にバナジウム酸イオンによる不動態皮膜の欠陥部にリン酸イオンやチオカルボニル基が吸着することでバナジウム酸イオンの作用を補い防錆作用の相乗効果が得られるものと考えられる。

【0021】

更に、チオカルボニル基含有化合物は、水性樹脂を含む防錆コーティング剤にリン酸イオンと共に添加されると、その防錆効果が著しく向上し、従来のクロム

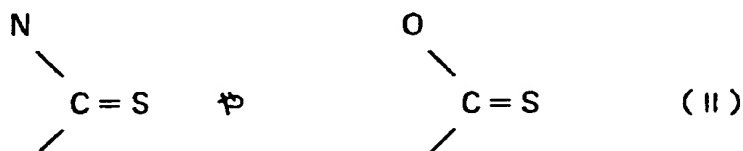
含有樹脂系防錆剤より優れた防錆コーティング剤が得られる。これは、チオカルボニル基含有化合物とリン酸イオンとの相乗作用により防錆効果が発揮されるからであると推定される。すなわち、(1) チオカルボニル基含有化合物におけるチオール基のイオンは、防錆コーティング塗布時に活性な亜鉛表面のサイトに吸着されて、防錆効果を発揮すると推定される。本来硫黄原子は亜鉛と配位結合を形成しやすいが、チオカルボニル基 (式I)

【化1】



を有する化合物は、式 (II)

【化2】



のように窒素原子や酸素原子を同時に有するものが好ましい。これらの化合物では窒素原子や酸素原子も亜鉛と配位結合を形成することができるため、特にこれらの原子を同時に有するチオカルボニル化合物では亜鉛表面にキレート結合を形成し易くなり、チオカルボニル化合物が亜鉛表面に強固に吸着することが可能である。不活性な亜鉛表面のサイト (例えば酸化物の表面) には、チオカルボニル基含有化合物は吸着されないが、このような不活性な面に対しては、リン酸イオンが作用して、リン酸亜鉛を形成し、活性な面を形成する。このように活性化された面にチオカルボニル基含有化合物が吸着するので、亜鉛の表面全体に防錆効果を発揮すると推定される。また、(2) チオカルボニル基含有化合物も、リン酸イオンも、樹脂皮膜の架橋促進剤として作用する。両者の相乗作用により、樹脂皮膜のミクロポアを少なくして、水や塩素イオン等の有害イオンを効率よく遮断することができる と推定される。

【0022】

注目すべきことに、上記のチオカルボニル基含有化合物とリン酸イオンの共存による優れた防錆作用に加えて、これに水分散性シリカを添加すると更に防錆作用が促進されることが発見された。

水分散性シリカは、リン酸イオンやチオカルボニル基含有化合物、バナジウム酸イオン等の防錆イオンや分子をシリカ粒子の表面に吸着させ、腐食反応が生じている亜鉛メッキ表面の部位に適宜防錆イオンや分子を放出させることで防錆作用を高めていると考えられる。

【0023】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

まず、本発明に係るチオカルボニル基含有化合物系防錆コーティング剤について詳述する。

本発明においてチオカルボニル基含有化合物とは、チオカルボニル基 (I)

【化3】

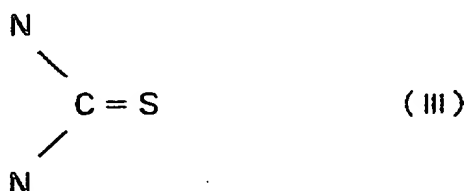


を有する化合物をいうが、更に、水溶液中や酸またはアルカリの存在下の条件においてチオカルボニル基含有化合物を放出することのできる化合物をも含むことができる。

【0024】

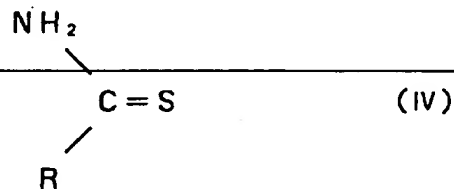
チオカルボニル基含有化合物の代表例としては、式 (III)

【化4】



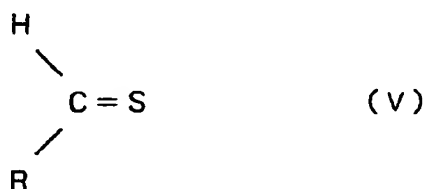
で表されるチオ尿素およびその誘導体等、例えばメチルチオ尿素、ジメチルチオ尿素、エチルチオ尿素、ジエチルチオ尿素、ジフェニルチオ尿素、チオペンタール、チオカルバジド、チオカルバゾン類、チオシアヌル酸類、チオヒダントイン、2-チオウラミル、3-チオウラゾール等；式 (IV)

【化 5】



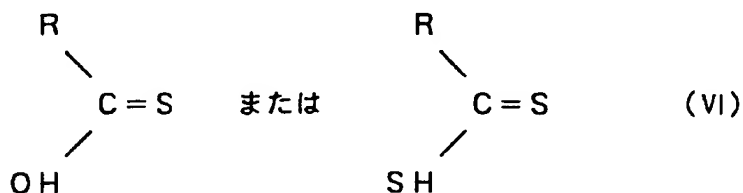
で表されるチオアミド化合物、例えばチオホルムアミド、チオアセトアミド、チオプロピオンアミド、チオベンズアミド、チオカルボスチリル、チオサッカリン等；式 (V)

【化 6】



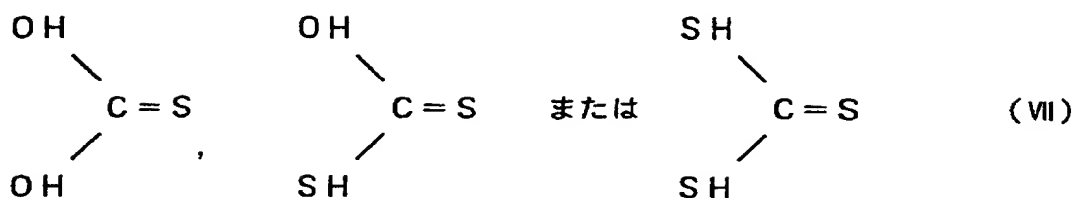
で表されるチオアルデヒド化合物、例えばチオホルムアルデヒド、チオアセトアルデヒド等；式 (VI)

【化 7】



で表されるカルボチオ酸類、例えばチオ酢酸、チオ安息香酸、ジチオ酢酸等；式 (VII)

【化 8】



で表されるチオ炭酸類；その他式 (I) 構造を有する化合物、例えばチオクマゾン、チオクモチアゾン、チオニンプルー J、チオピロン、チオピリン、チオベンゾフェノン等が例示できる。

上記の中で直接水に溶解しないものは、アルカリ溶液中で一旦溶解させた後、防錆コーティング剤中に配合する。

ここで、チオカルボニル含有化合物が 0.2 g/l 未満の場合には、耐食性は不十分となり、一方 50 g/l を超えると、耐食性が飽和して不経済となるだけでなく、使用する水性樹脂によっては樹脂がゲル化して塗布不能となる。

【0025】

バナジウム酸化合物は防錆コーティング剤 1 リットル中に $0.1 \sim 20 \text{ g}$ 、好ましくは $0.5 \sim 10 \text{ g}$ の濃度で添加される。バナジウム酸化合物の濃度が 0.1 g より少ないと防錆力が低下し、 20 g より多くなると防錆力が飽和し不経済となる。

バナジウム酸化合物はバナジウム酸、バナジウム酸アンモニウム、バナジウム酸ナトリウム、バナジウム酸カリウム、バナジウム酸ストロンチウム、バナジウム酸水素ナトリウム等のバナジウム酸塩、またリンバナジウム酸、リンバナジウム酸アンモニウム等のリンバナジウム酸塩等の形で供給することができる。

【0026】

また、リン酸イオンは、金属素地表面にリン酸塩層を形成させ、不動態化させると共に、水性樹脂由来の樹脂皮膜の架橋反応を促進させ、緻密な防錆膜を形成するため、防錆性が更に向上する。リン酸イオンの含有量が 0.1 g/l 未満の場合には、防錆効果が十分に発揮されず、一方 5 g/l を超えるとかえって防錆性が低下したり、樹脂がゲル化したりして、防錆コーティング剤の製品としての貯

蔵安定性が悪くなる。

【0027】

本発明に係る防錆コーティング剤に更に、水性樹脂および水を主成分とする全組成物1リットル中に50～500gの水分散性シリカを添加することにより耐食性が一層向上する。しかも耐食性に加えて乾燥性、耐擦傷性、塗膜密着性をも改良することができる。

本発明において水分散性シリカとは、微細な粒径を有するため水中に分散させた場合に安定に水分散状態を保持でき半永久的に沈降が認められないような特性を有するシリカを総称して言うものである。上記水分散性シリカとしては、ナトリウム等の不純物が少なく、弱アルカリ系のものであれば、特に限定されない。例えば、「スノーテックスN」(日産化学工業社製)、「アデライトAT-20N」(旭電化工業社製)等の市販のシリカゲル、又は市販のアエロジル粉末シリカ粒子等を用いることができる。

上記水分散性シリカの含有量は、上記防錆コーティング剤1リットル中に、50～500gであることが好ましく、含有量が50g未満の場合には耐食性の向上効果が不充分であり、一方500gを超えると耐食性が飽和して不経済となる。

【0028】

本発明の防錆コーティング剤には水性樹脂が含まれる。本発明において水性樹脂とは、水溶性樹脂の他、本来水不溶性でありながらエマルジョンやサスペンションのように不溶性樹脂が水中に微分散された状態のものを含めていう。このような水性樹脂として使用できる樹脂としては、例えばポリオレフィン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、アルキド系樹脂、フェノール系樹脂、その他の加熱硬化型の樹脂等を例示でき、架橋可能な樹脂であることがより好ましい。特に好ましい樹脂はポリオレフィン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、および両者の混合樹脂系である。上記水性樹脂は2種以上を混合して使用してもよい。

【0029】

本発明に係る防錆コーティング剤は、水性樹脂(水溶性樹脂、水分散性樹脂を

含む) が固形分で 1~80 重量部および水 99~20 重量部を主成分とする組成物であり、この組成物 1 リットル中にチオカルボニル基含有化合物を 0.2~50 g、好ましくは 0.5~20 g およびバナジウム酸化合物を 0.1~20 g 好ましくは 0.5~10 g を含有し、これに好ましくは更にリン酸イオンを 0.1~5 g、好ましくは 0.5~3 g および/または水分散性シリカを 50~500 g、好ましくは 100~400 g 含有する。

【0030】

また、本発明に係る防錆コーティング剤は、更に他の成分が配合されていてもよい。例えば、顔料、界面活性剤等を挙げることができる。また、水性樹脂とシリカ粒子、顔料との親和性を向上させ、更に水性樹脂と亜鉛又は鉄のリン酸化物層との密着性等を向上させるためにシランカップリング剤を配合してもよい。

上記顔料としては、例えば酸化チタン(TiO_2)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化ジルコニウム(ZrO)、炭酸カルシウム(CaCO_3)、硫酸バリウム(BaSO_4)、アルミナ(Al_2O_3)、カオリンクレー、カーボンブラック、酸化鉄(Fe_2O_3 、 Fe_3O_4)等の無機顔料や、有機顔料等の各種着色顔料等を用いることができる。

【0031】

上記シランカップリング剤としては、例えば γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、N-[2-(ビニルベンジルアミノ)エチル]-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0032】

本発明に係る防錆コーティング剤には、水性樹脂の造膜性を向上させ、より均一で平滑な塗膜を形成するために、溶剤を用いてもよい。溶剤としては、塗料に一般的に用いられるものであれば、特に限定されず、例えばアルコール系、ケトン系、エステル系、エーテル系のもの等を挙げることができる。

【0033】

本発明において、上記防錆コーティング剤を亜鉛被覆鋼または無被覆鋼用防錆コーティング剤として使用して亜鉛被覆鋼または無被覆鋼の防錆処理を行うこと

ができる。上記防錆処理は、上記本発明の防錆コーティング剤を被塗物に塗布し、塗布後に被塗物を熱風で加熱し乾燥させる方法であってもよく、予め被塗物を加熱し、その後上記本発明の防錆コーティング剤を熱時塗布し、余熱を利用して乾燥させる方法であってもよい。

【0034】

上記加熱の温度は、上記いずれの方法であっても、50～250℃である。50℃未満であると水分の蒸発速度が遅く十分な成膜性が得られないので、防錆力が不足する。一方250℃を超えると、水性樹脂の熱分解等が生じるので、耐塩水噴霧試験性、耐水性が低下し、また外観も黄変するので、上記範囲に限定される。好ましくは70～100℃である。塗布後に被塗物を熱風で加熱し、乾燥させる場合の乾燥時間は、1秒～5分が好ましい。

【0035】

上記防錆処理において、上記本発明の防錆コーティング剤の塗装膜厚は、乾燥膜厚が0.1 μm以上であることが好ましい。0.1 μm未満であると、防錆力が不足する。一方乾燥膜厚が厚すぎると、塗装下地処理としては不経済であり、塗装にも不都合であるので、より好ましくは0.1～20 μmである。更に好ましくは0.1～10 μmである。

しかし、水性防錆塗料として使用する場合には、膜厚は0.1 μm以上であればよい。

【0036】

上記防錆処理において、上記本発明の防錆コーティング剤の塗布方法は、特に限定されず、一般に使用されるロールコート、エアースプレー、エアレススプレー、浸漬等によって塗布することができる。

【0037】

本発明の防錆コーティング剤によってコーティングされる材としては、上述したように亜鉛被覆鋼または無被覆鋼である。

【0038】

また、本発明の防錆コーティング剤は、上記のように塗装下地処理剤及び水性防錆塗料として使用できると共に、いわゆる一次防錆剤としても適用し得る。

更に、コイルコーティングの分野での亜鉛系メッキ鋼板の潤滑膜の下地処理や塗装下地処理に利用できるだけでなく、本防錆剤にワックスを添加することにより潤滑鋼板用の潤滑防錆剤としても利用できる。

【0039】

なお、以下の実施例において耐食性の評価は次の方法により行った。

〔評価方法〕

(A) 防錆性

a) 供試体の作製

本発明の防錆コーティング剤（固形分20重量%）を市販の電気亜鉛メッキ鋼板EG-MO材にバーコート#3で乾燥膜厚が1 μ mとなるように塗布した後、PMT150℃となるように乾燥させた。

【0040】

b) 塩水噴霧試験

5%の食塩水を35℃で被塗物の塗装面に噴霧し、240時間後の白錆の程度を10点満点で評価した。評価は平面部とエリクセン7mm押出加工部の両方について行った。

また評価基準は下記のものとした。

10点：異常なし

9点：10点と8点の間

8点：僅かに白錆発生

7～6点：8点と5点の間

5点：面積の半分に白錆発生

4～2点：5点と1点の間

1点：全面に白錆発生

【0041】

(B) 上塗密着性

a) 供試体の作製

本発明の防錆コーティング剤（固形分20重量%）を市販の電気亜鉛メッキ鋼板EG-MO材にバーコート#3で乾燥膜厚が1 μ mとなるように塗布し

た後、PMT 150℃となるように乾燥させた。乾燥後、スーパーラック 100（日本ペイント社製；アクリルメラミン塗料）を乾燥膜厚 20 μ m となるようにバーコートで塗布したの 150℃で 20 分間乾燥させて上塗密着試験板を作製した。

【0042】

b) 1 次密着試験

碁盤目：碁盤目 1 mm のカットを入れた部分のテープ剥離性を評価し、それを下記の基準で 10 点満点で評価した。

エリクセン 7 mm：エリクセンで 7 mm まで押出加工した部分にテープを貼り、テープ剥離性を同様に評価した。

碁盤目+エリクセン 7 mm：碁盤目 1 mm のカットを入れた部分をエリクセンで 7 mm まで押出加工した部分にテープを貼り、テープ剥離性を同様に評価した。

評価基準は下記のものとした。

10 点：異常なし

9 点：測定した碁盤目のうち剥離した割合が 10 % 以下。

8 点： " 20 % 以下。

7 点： " 30 % 以下。

6 点： " 40 % 以下。

5 点： " 50 % 以下。

4 点： " 60 % 以下。

3 点： " 70 % 以下。

2 点： " 80 % 以下。

1 点： " 90 % 以下。

0 点 " 90 % より大。

【0043】

c) 2 次密着試験

試験板を沸水中に 30 分浸漬後、1 次試験と同様の試験および評価を実施した。

【0044】

【実施例】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。実施例および比較例において、濃度表現 (g/l) は水性樹脂と水を主成分とする防着コーティング剤組成物の 1 リットル中に含有される各成分の含有重量 (g) を意味する。

実施例 1

純水に、ポリオレフィン系樹脂「ハイテック S-7024」(商品名; 東邦化学(株)製) とポリウレタン樹脂「ボンタイター HUX-320」(商品名; 旭電化(株)製) を樹脂固形分合計の濃度が 20 重量% になるように固形分で 1 : 1 (重量比) の割合で混合して添加し、更にバナジウム酸アンモニウムを 3 g/l、チオ尿素を 5.0 g/l、リン酸アンモニウムをリン酸イオン濃度が 2.5 g/l となるように溶かし、最後に水分散性シリカ「スノーテックス N」(商品名; 日産化学工業社製) を 300 g/l 添加した後、ディスパーで 30 分間攪拌分散させ、pH 8.0 となるように調整して防錆コーティング剤を得た。得られた防錆コーティング剤を、1 次防錆性および上塗密着性について評価するため、上記評価方法のところで記載したようにして、市販の電気亜鉛メッキ鋼板「EP-MO」(日本テストパネル社製、70×150×0.8mm) に塗布し乾燥させた。電気亜鉛メッキ鋼板は、アルカリ脱脂剤(「サーフクリーナー 53」、日本ペイント社製) で脱脂、水洗、乾燥後に上記評価を行った。

評価結果を表 1 に示した。

【0045】

実施例 2～6

実施例 1 において、ポリオレフィン樹脂とポリウレタン樹脂の混合比、チオカルボニル基含有化合物の種類およびバナジウム酸化合物の種類および添加量を表 1 に記載のようにそれぞれ変えた以外は実施例 1 と同様にして防錆処理した電気亜鉛メッキ鋼板を得、同様にして防錆性および上塗密着性の評価を行った。評価結果を表 1 に示した。

【0046】

比較例 1

チオ尿素の添加量を 0.1 g/l、バナジウム酸アンモニウムの添加量を 0.05 g/l とし、リン酸イオンおよび「スノーテックスN」の量を表 1 に記載のように変更した以外は実施例 1 と同様にして市販の電気亜鉛メッキ鋼板を処理した。これを実施例 1 と同様に研磨、脱脂、水洗、乾燥したのち評価した。結果を表 1 に示す。

【0047】

比較例 2

バナジウム酸化合物としてバナジウム酸カリウムを 0.1 g/l 添加し、リン酸イオンおよび「スノーテックスN」の量を表 1 に記載のように変更した以外は比較例 1 と同様にして市販の電気亜鉛メッキ鋼板を処理した。これを実施例 1 と同様に研磨、脱脂、水洗、乾燥したのち評価した。結果を表 1 に示す。

【0048】

【表1】

	防錆コーティング剤の組成						1次防錆性				上塗密着性			
	水性樹脂種 (混合固形分比率)	チオ尿素基含有化合物		リン酸(%) (g/l)	ス/マ/タス -N (g/l)	チオ尿素化合物		耐SST性		1次		2次		
		化合物名	(g/l)			化合物名	(g/l)	平面部	E r 部	チオ尿素	E r チオ尿素	チオ尿素+E r チオ尿素	E r チオ尿素+E r チオ尿素	
実	1	ポリブタジエン系樹脂/ ポリブタジエン系樹脂(1/1)	チオ尿素	5.0	2.5	300	チオ尿素	3	10	10	10	10	10	
	2	〃	チオ尿素	5.0	2.5	300	チオ尿素	20	10	10	10	9	9	
	3	〃	チオ尿素	5.0	2.5	300	チオ尿素	0.1	9	9	10	10	9	
施	4	〃	1,3-ジエチル-2-チオ尿素	5.0	2.5	300	チオ尿素	10	10	10	10	10	10	
	5	ポリブタジエン系樹脂/ ポリブタジエン系樹脂(1/1)	チオ尿素	5.0	2.5	300	チオ尿素	3	9	9	10	10	10	
	6	ポリブタジエン系樹脂/ ポリブタジエン系樹脂(1/1)	チオ尿素	5.0	2.5	300	チオ尿素	3	9	9	10	10	9	
比	1	ポリブタジエン系樹脂/ ポリブタジエン系樹脂(1/1)	チオ尿素	0.1	0.05	10	チオ尿素	0.05	2	1	6	5	2	
	2	〃	チオ尿素	0.1	1.25	25	チオ尿素	0.1	1	1	4	4	2	

【0049】

実施例 7～9

実施例 1 において、バナジウム酸アンモニウムの添加量およびリン酸イオンおよび「スノーテックス N」の添加量を表 2 に記載のようにそれぞれ変えた以外は実施例 1 と同様にして防錆処理した電気亜鉛メッキ鋼板を得、同様にして防錆性および上塗密着性の評価を行った。評価結果を表 2 に示した。

【0050】

【表2】

実施例	防錆コーティング剤の組成					1次防錆性				上塗密着性						
	水性樹脂種 (混合固形分比率)	脂肪酸基含有化合物		リン酸イソ (g/l)	スルフィド -N (g/l)	耐SST性				1次				2次		
		化合物名	(g/l)			化合物名		(g/l)	平面部		Er部	Er部	Er部	Er部	Er部	Er部
						化合物名	(g/l)		化合物名	(g/l)						
7	利化ワリ系樹脂/ 利化ワリ系樹脂(1/1)	チオ尿素	5.0	—	300	化合物名	(g/l)	化合物名	(g/l)	平面部	Er部	Er部	Er部	Er部	Er部	Er部
8	〃	チオ尿素	5.0	2.5	—	化合物名	(g/l)	化合物名	(g/l)	平面部	Er部	Er部	Er部	Er部	Er部	Er部
9	〃	チオ尿素	5.0	—	—	化合物名	(g/l)	化合物名	(g/l)	平面部	Er部	Er部	Er部	Er部	Er部	Er部

【0051】

【発明の効果】

以上のように、本発明に係る水性樹脂および水を主成分とし、これにチオカルボニル基含有化合物およびバナジウム酸化合物、また更にこれにリン酸イオンおよび／または水分散性シリカを配合した防錆コーティング剤、およびこの防錆コーティング剤を使用する本発明防錆処理方法によれば、従来のクロメート含有水性樹脂系防錆剤よりも優れた防錆性を発揮する。本発明の防錆コーティング剤中に使用された成分はいずれも毒性が低く、従って、低公害かつ防錆能に優れたノンクロム防錆コーティング剤を提供することができる。

また、上記防錆コーティング剤をコーティングした防錆処理金属材は、上記同様の理由で防錆能に優れた皮膜が形成されているので、錆の発生を抑制することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 クロム含有防錆剤以上の耐食性を有する安価でノンクロムの防錆コーティング剤、防錆処理方法を提供する。

【解決手段】 防錆コーティング剤は、水性樹脂および水を主成分とする組成物中に、0.2～50 gのチオカルボニル基含有化合物および0.1～20 gのバナジウム化合物、または更にこれに0.1～5 g/lのリン酸イオンおよび／または水分散性シリカを50～500 g含有する。更に、亜鉛被覆鋼または無被覆鋼に上記の防錆コーティング剤をコーティングする防錆処理方法。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000006655
【住所又は居所】 東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 3 号
【氏名又は名称】 新日本製鐵株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000230054
【住所又は居所】 大阪府大阪市北区大淀北 2 丁目 1 番 2 号
【氏名又は名称】 日本ペイント株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】 100062144
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区城見 1 丁目 3 番 7 号 IMPビ
ル 青山特許事務所
【氏名又は名称】 青山 葆

【選任した代理人】

【識別番号】 100078215
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区城見 1 丁目 3 番 7 号 IMPビ
ル 青山特許事務所
【氏名又は名称】 皆崎 英士

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006655]

1. 変更年月日 1990年 8月10日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

氏 名 新日本製鐵株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000230054]

1. 変更年月日 1990年 8月 6日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

氏 名 日本ペイント株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)